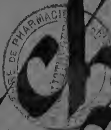
1818

1858

Riche





ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

RECHERCHES

SUR

L'ACTION DU COURANT ÉLECTRIQUE

SUR CERTAINS MÉTALLOÏDES ET QUELQUES-UNS DE LEURS COMPOSÉS

EN DISSOLUTION DANS L'EAU.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS,

le 29 mai 1858,

PAR ALFRED RICHE,

DOCTEUR ÈS SCIENCES.





PARIS.

E. THUNOT ET Cᵉ, IMPRIMEURS DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE RACINE, 26, PRÈS DE L'ODÉON.

1858

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. Bussy, Directeur.
Guibourt, Secrétaire, Agent comptable.
Chatin, Professeur titulaire.

PROFESSEURS.

MM. Bussy.	Chimie.
Gaultier de Claubry.	Chimie.
Lecanu.	Pharmacie.
Chevallier.	Pharmacie.
Caventou.	Toxicologie.
Guibourt.	Histoire naturelle des médicaments.
Chatin.	Botanique.
Valenciennes.	Zoologie.
J. Regnauld.	Physique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. E. Soubeiran.
Bouchardat.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. Figuier, pour la chimie.
Robiquet, — la physique.
Reveil, — la toxicologie.
Lutz, — la pharmacie.
L. Soubeiran, — l'histoire naturelle.

Nota. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.*

A

M. BUSSY,

MEMBRE DE L'INSTITUT, ETC.,

DIRECTEUR DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

Hommage de son très-humble et très-dévoué serviteur,

ALF. RICHE.

RECHERCHES

SUR

L'ACTION DU COURANT ÉLECTRIQUE

SUR CERTAINS MÉTALLOÏDES ET QUELQUES-UNS DE LEURS COMPOSÉS

EN DISSOLUTION DANS L'EAU





Quand on étudie dans les traités de chimie les phénomènes qui se passent lorsque les dissolutions des métalloïdes et de leurs principaux composés sont soumises à l'action du courant électrique, on n'y trouve que quelques notions vagues et fort incomplètes. Il y avait donc une lacune à combler et c'est ce que j'ai tenté de faire dans ce travail.

La pile dont on a fait usage est celle de Bunsen. Quand le liquide était bon conducteur on employait quatre éléments ; ce nombre était porté à six et même à dix quand la décomposition était trop lente.

Le liquide était placé dans un voltamètre ordinaire à fils de platine et les gaz étaient recueillis dans deux tubes gradués.

CHLORE. BROME. IODE.

Les solutions de ces corps donnent naissance, sous l'influence de la chaleur, de la lumière et dans un grand nombre de circonstances très-diverses, aux acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique ; M. Millon a con-

staté, il est vrai, que de petites quantités d'acide hypochloreux se forment par l'action du soleil sur l'eau de chlore, mais il a vu que cette substance ne pouvait coexister avec l'acide chlorhydrique et qu'en résumé le produit final était cet hydracide.

Les choses se passent différemment sous l'influence du courant électrique ; il se forme bien encore des hydracides, mais ils sont attaqués par l'oxygène naissant, de sorte que le produit définitif est un acide oxygéné,

EAU DE CHLORE.

La solution était préparée dans l'obscurité, avec de l'eau récemment bouillie ; on la soumettait à l'action du courant dans l'ombre, dès que la préparation était terminée.

Je donnerai le résultat d'une seule expérience ; toutes sont analogues.

On a commencé à 10^h 29′.

A 10^h 40′ le volume de l'oxygène dégagé était double de celui de l'hydrogène.

A 11^h 40′ les deux gaz se produisaient à volumes égaux.

A 12^h 19′ il se dégageait 100^v d'oxygène
et 168^v d'hydrogène.

La proportion d'hydrogène va donc croissant ou, ce qui revient au même, il y a de l'oxygène dissous dans la liqueur.

A 3^h 50′ cette absorption d'oxygène est au maximum :
Pour 100^v d'oxygène,
il se produit 540^v d'hydrogène.

A partir de ce moment elle décroît, et au bout de dix heures les deux gaz se produisent comme si de l'eau pure se décomposait, c'est-à-dire que lorsqu'on recueille 100^v d'hydrogène, il y a 50^v d'oxygène dégagé. La réaction est terminée à cet instant, car ce rapport ne change plus.

Si l'on examine la nature du liquide obtenu, on lui trouve une réaction franchement acide, qui n'est pas due à de l'acide chlorhydrique, car les sels d'argent n'y font apparaître aucun précipité, mais elle appartient à de

l'acide perchlorique dont on peut constater la présence après évaporation par le dépôt qu'y produisent les sels de potasse en dissolution.

L'explication de ces phénomènes est très-aisée; dans les premiers instants l'eau qui est le seul composé existant dans la liqueur se décompose. Son hydrogène rencontrant du chlore s'y unit tandis que l'oxygène se dégage : c'est ce qui explique la grande quantité de ce gaz dans le commencement de la décomposition; mais dès que de l'acide chlorhydrique a pris naissance, il est décomposé concurremment avec l'eau et de cette façon il se produit au pôle positif du chlore et de l'oxygène naissants dont l'union constitue un acide oxygéné. On comprend dès lors pourquoi l'hydrogène se dégage en très-grande abondance et pourquoi l'oxygène disparaît presque en totalité dans la seconde partie de l'opération.

Enfin, un moment arrive où le composé du chlore le plus stable qui est aussi le plus oxygéné est complétement formé; il rend alors la liqueur conductrice, l'eau est seule décomposée et aucun de ses éléments n'étant absorbé, il se dégage deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène.

Si cette explication est vraie on en trouvera une vérification dans l'action du courant sur de l'eau de chlore ancienne et de l'acide chlorhydrique.

Eau de chlore faite la veille.

Comme il y existe de l'acide chlorhydrique tout formé, on doit avoir, dès le principe, une absorption d'oxygène sensible.

En effet, dès les premiers instants de la réaction, la mesure des gaz apprend que, non-seulement il ne se dégage pas un excès d'oxygène, comme dans l'expérience précédente, mais encore que pour 100^v d'oxygène qui se produisent, on recueille 400 d'hydrogène.

Eau de chlore très-ancienne.

Comme celle-ci contient plus d'acide chlorhydrique que la précédente, l'absorption de l'oxygène doit être plus forte.

L'expérience confirme cette prévision,

car pour 100^v d'oxygène,
il y en a 543^v d'hydrogène.

Acide chlorhydrique dilué.

Enfin, la dissolution d'acide chlorhydrique va nous fournir une nouvelle preuve de la vérité de l'explication donnée plus haut ; car dès les premiers moments de sa décomposition,

il se dégage 100^{v} d'oxygène
et 850^{v} d'hydrogène.

Trois heures après,

on recueille 100^{v} d'oxygène
et 261^{v} d'hydrogène ;

Après trois nouvelles heures,

il se produit encore pour 100^{v} d'oxygène,
235^{v} d'hydrogène.

Quand la décomposition a marché pendant onze heures,

il se dégage pour 100^{v} d'oxygène,
208^{v} d'hydrogène.

Enfin, au bout de dix-sept heures,

on recueille 100^{v} d'oxygène
et 200^{v} d'hydrogène.

Quand on emploie l'acide concentré, le courant est tellement fort que le chlore et l'oxygène n'ont pas le temps de se combiner, et que la majeure partie s'échappe à l'état de gaz. Dans ces conditions, du reste, la décomposition porte presque exclusivement sur l'acide chlorhydrique. Si l'acide du commerce est étendu de quatre fois son volume d'eau, il se dégage encore du chlore en grande abondance ; mais si l'on emploie une partie d'acide chlorhydrique du commerce et dix parties d'eau, la production du chlore est très-faible, et la quantité d'acide perchlorique assez grande pour que la liqueur précipite directement par les sels de potasse, sans qu'il soit nécessaire de l'évaporer.

L'acide perchlorique est très-peu employé dans les laboratoires à l'état anhydre ; mais on se sert plus fréquemment de sa dissolution, quand on

veut reconnaître un sel de potasse par exemple. L'action de la pile, dans les conditions précédentes, fournit le moyen le plus sûr, le plus rapide et le plus économique de la préparer.

Il suffit de se rappeler, en effet, que pour préparer l'acide perchlorique, il faut décomposer le chlorate de potasse par une quantité de chaleur difficile à régler, séparer au moyen de l'eau le perchlorate de potasse, le décomposer par l'acide sulfurique et distiller; outre le faible rendement de l'opération et le danger que présentent des traces de chlorate de potasse laissé dans la liqueur quand on ajoute l'acide sulfurique, il est difficile de se débarrasser tout à fait de ce dernier acide.

Par la pile, au contraire, la dissolution d'acide perchlorique est nécessairement pure. Une pile de six éléments fournira, en vingt-quatre heures, et sans qu'on s'en occupe le moins du monde, une liqueur qui, évaporée, précipitera très-abondamment les sels de potasse, et sera suffisante pour les usages ordinaires des laboratoires et les expériences des cours.

EAU DE BROME.

Elle a été préparée au moment même où l'on a voulu la décomposer, avec du brome pur et de l'eau distillée.

Le liquide est très-mauvais conducteur.

On a commencé à 12h 45'.

A 1h 20', il se dégage 100v d'oxygène
et 50v d'hydrogène ;

à 1h 40', le dégagement de l'hydrogène s'est accéléré, car le volume des deux gaz est sensiblement le même.

Il y a déjà de l'acide bromhydrique dans la liqueur; la conductibilité s'accroît, et l'action est tellement vive à 1h 53', que la température du liquide s'élève de 15° à 44°.

A ce moment, il se dégage pour 100v d'oxygène,
200v d'hydrogène.

A partir de cet instant, l'acide bromhydrique se décompose, la température s'abaisse et le liquide, rouge foncé d'abord, passe au jaune clair.

A $3^h\,30'$, l'absorption de l'oxygène est considérable, car il se dégage
pour 100^v d'oxygène,
260^v d'hydrogène.

La dissolution de l'oxygène continue jusqu'à 7 heures, où le dégagement de l'hydrogène est sensiblement double du sien.

Eau bromée ancienne.

Elle contient de l'acide bromhydrique comme la solution de chlore renferme de l'acide chlorhydrique, car le liquide est bon conducteur dès le principe, et l'absorption de l'oxygène a lieu dès le commencement de la décomposition.

En effet, pour 100^v d'oxygène,
il se dégage 290^v d'hydrogène.

Acide bromhydrique.

Les mêmes phénomènes se présentent encore; mais l'oxygène est absorbé en grande quantité dès le commencement; la liqueur rougit au pôle positif et finit par se décolorer lorsque l'acide bromique a pris naissance. On s'arrête quand 100^v d'hydrogène et 50^v d'oxygène se dégagent.

EAU IODÉE.

Elle était récemment préparée.

Le liquide est fort mauvais conducteur.

La quantité d'oxygène, d'abord égale à celle de l'hydrogène, devient très-faible au bout d'un certain temps et n'est plus que le huitième de celle de l'hydrogène ; le liquide est meilleur conducteur et finit par se décolorer tout à fait en prenant une réaction acide.

Avec l'eau d'iode très-ancienne, le courant est un peu plus rapide, ce qui porte à penser qu'elle renferme de l'acide iodhydrique, mais la quantité en est si faible que les résultats sont fort peu différents de ceux que fournit l'eau iodée récemment faite.

Quand on remplace l'iode par l'acide iodhydrique concentré, il se dépose au pôle positif une masse épaisse d'iode, dont une très-faible proportion s'unit à l'oxygène ; le courant est très-rapide et la liqueur, se saturant d'iode, devient jaune. Si alors on filtre et que l'on continue l'action du courant, il y a fixation d'oxygène; et si l'on s'arrête quand deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène se dégagent, la liqueur est franchement acide.

Quel est le résultat final de l'action de l'oxygène naissant sur le brome et l'iode ? J'espérais que, sous une influence oxydante aussi forte, produite à une basse température, ce serait l'acide perbromique et l'acide périodique ; mais l'oxydation ne va pas aussi loin, et s'arrête lorsque l'acide bromique et l'acide iodique ont pris naissance.

L'ordre de stabilité des composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode, est donc le même en présence de l'électricité que sous l'action de la chaleur et des autres agents. On sait, en effet, que l'acide perchlorique et les perchlorates résistent mieux que les autres combinaisons semblables de l'oxygène et du chlore, et qu'ils se produisent même par l'action de la chaleur sur les chlorates. Quant au brome, on n'a fait jusqu'alors que pressentir l'existence de l'acide perbromique, car toutes les tentatives exécutées pour l'obtenir, même à l'état de sel, sont restées infructueuses. Enfin, l'acide iodique et les iodates sont les composés oxygénés de l'iode les plus stables, et l'acide périodique ne se prépare qu'avec grande difficulté.

L'action du courant électrique confirme parfaitement les idées qu'on avait sur la résistance à la décomposition de ces divers acides.

La stabilité de l'acide perchlorique est beaucoup plus grande que celle de l'acide bromique et de l'acide iodique ; car si l'on prend une dissolution du premier, qu'on y fasse passer le courant produit par dix éléments Bunsen, il résiste complétement à la décomposition, et j'ai pu continuer l'action de la pile pendant deux jours, sans que le rapport de l'oxygène à l'hydrogène cessât d'être celui de 1:2. Il n'en est pas de même avec l'acide bromique et l'acide iodique, car leurs solutions, soumises à une action électrique semblable et même plus faible, rougissent et jaunissent bientôt, en produisant un dégagement abondant d'oxygène ; il ne se forme que des traces d'hydrogène; mais le tube où il devrait se dégager se rem-

plit de brome ou d'iode; c'est-à-dire que nous avons dans cette décomposition l'iode et le brome au pôle négatif, tandis que dans les expériences précédentes, il se déposait au pôle positif.

Ces faits donnent lieu à une expérience assez intéressante à réaliser dans un cours, et M. Balard l'exécute tous les ans à la Sorbonne, pour montrer qu'au même corps, l'iode peut être ou positif ou négatif. On fait passer le même courant dans deux tubes, l'un rempli d'une solution d'iodure de potassium et d'amidon, et l'autre contenant encore une solution d'amidon, mais mêlée à de l'iodate de potasse, et on voit l'iode se rendre dans le premier tube au pôle positif, tandis qu'on le trouve au pôle négatif dans le second.

Quoi qu'il en soit, l'acide bromique et l'acide iodique se décomposent en régénérant du brome, de l'iode et les hydracides de ces corps, et comme ceux-ci sont attaqués par l'oxygène naissant, il se reforme de l'acide bromique et de l'acide iodique dont on peut recommencer la décomposition par la continuation du courant. J'ai réalisé cinq ou six fois de suite ces phénomènes inverses avec l'acide iodique, mais à chacun il se perd une petite quantité d'iode qui se dépose et par suite est soustraite à l'action électrique ; de sorte que la liqueur finit à la longue par perdre tout l'iode qu'elle contenait. La même chose arrive avec l'acide bromique; seulement le brome s'en va peu à peu à l'état de vapeurs.

On ne peut donc pas préparer la dissolution de ces deux corps avec autant de sécurité que celle de l'acide perchlorique; pour l'acide iodique, du reste, qui se produit très-aisément, cela importe peu. Il n'en est pas de même pour l'acide bromique dont la formation est très-difficile, et j'ai essayé d'en obtenir par la pile. Rien n'est plus aisé, mais il faut avoir soin de surveiller l'opération quand elle approche de la fin, sans quoi l'acide bromique formé se décomposerait.

On fait passer le courant électrique produit par quatre éléments dans une solution de brome ancienne pour que la conductibilité soit suffisante dans le commencement, ou dans de l'acide bromhydrique très-dilué; la liqueur étant devenue incolore, on continue l'action jusqu'à ce que le liquide commence à rougir de nouveau ou jusqu'à ce que le volume de l'oxygène se rapproche d'être moitié de celui de l'hydrogène.

Les chlorures, bromures, iodures dissous se comportent comme les hydracides de ces corps.

La formation du perchlorate de potasse par ce moyen est connue depuis longtemps, car Berzelius dit, que le perchlorate de potasse prend naissance lorsqu'on introduit les pôles d'une pile électrique dans une solution concentrée de chlorure.

On a attribué cette action à l'insolubilité du perchlorate de potasse, mais ce n'est point la cause du phénomène, car il est général et se produit avec tous les corps analogues, que le produit final reste ou non en dissolution. La présence de la base n'altère en rien la réaction, car avec les chlorures, il se forme des perchlorates et avec les bromures et les iodures on obtient seulement des bromates et des iodates. Si l'on continue l'action électrique sur ceux-ci, ils se décomposent d'une façon tout à fait semblable à celle des acides oxygénés correspondants ; c'est pourquoi nous n'insisterons sur ces faits que pour donner la préparation de l'un d'eux, du bromate de potasse. Ce corps étant très-peu soluble s'obtient en effet très-facilement par la pile : il suffit de dissoudre dans l'eau, du bromure de potassium et d'y faire passer le courant : on a bientôt des cristaux très-nets de bromate si la liqueur est étendue, et un dépôt grenu cristallin si la solution est plus concentrée. L'action électrique ne pouvant agir sur lui lorsqu'il s'est précipité au fond du vase à l'état solide, on n'a pas à craindre sa décomposition. La petite quantité qui restera en dissolution courra seule le risque d'être altérée, si l'on fait passer le courant lors que tout le bromure est changé en bromate.

Les expériences relatées plus haut sur la décomposition par la pile de l'eau de brome et de l'eau d'iode récentes et anciennes semblaient prouver que le brome, l'iode étaient, comme le chlore, susceptibles de s'unir avec l'hydrogène directement.

L'essai suivant en fournit une preuve certaine.

On a pris un matras d'essai dans l'intérieur duquel pénétraient, presque au contact, deux fils de platine, et après avoir placé du brome pur et desséché à sa partie inférieure, on y a fait rendre un courant faible de gaz hydrogène également sec ; de cette façon chaque bulle entraînait avec elle du brome en vapeur ; les deux corps ainsi mélangés étaient traversés

par l'étincelle et leur combinaison avait lieu aussitôt, car dès le commencement du passage du courant, des fumées blanches se produisaient en très-grande abondance.

Le gaz a été recueilli sur le mercure, mais il est impossible de ralentir le courant assez pour qu'il n'y ait pas excès d'hydrogène. Si on le fait dégager dans l'eau, celle-ci devient fortement acide au bout de quelques instants et possède toutes les propriétés de l'acide bromhydrique.

La combinaison de l'iode et de l'hydrogène se fait dans les mêmes circonstances, mais comme le mélange des deux corps est difficile à opérer, la quantité d'acide iodhydrique obtenue est toujours très-faible ; il faut en effet chauffer l'iode pour que sa vapeur se mêle à l'hydrogène, mais comme elle va se condenser sur les parties froides du matras, elle est bientôt soustraite à l'action de l'étincelle.

J'ai essayé de combiner le chlore et l'oxygène dans ce même appareil, mais je n'ai pas pu obtenir traces d'acide oxygéné du chlore par ce moyen. Il n'en a plus été de même quand j'ai substitué aux gaz secs, le chlore et l'oxygène humides : l'union a eu lieu aussitôt, et l'eau que contenait le ballon précipitait abondamment au bout d'une heure de réaction par le chlorure de potassium.

La production du chlore, du brome, de l'iode, à l'état naissant par la décomposition au moyen de la pile des chlorures, bromures et iodures n'est pas un fait sans utilité, car on peut par ce moyen introduire avec facilité ces trois corps dans certaines substances qui ne les absorbent qu'avec lenteur sous l'influence de la lumière solaire longtemps prolongée. Ainsi j'ai pu déjà obtenir dans l'obscurité d'assez grandes quantités d'acide monochloracétique en soumettant à l'action de la pile un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique. Le mélange d'oxygène et de chlore naissants produits dans ces conditions est susceptible aussi de rendre des services pour l'obtention de certaines substances. Je m'occupe de l'étude de ces décompositions et ne citerai qu'un exemple à l'appui de cette assertion. Si l'on mêle deux volumes d'alcool concentré et un volume d'acide chlorhydrique et qu'on soumette ce liquide à l'action d'une pile de quatre éléments, il se produit d'abord par oxydation, de l'aldéhyde, puis de l'acide acétique ; le chlore

naissant intervient alors et change ce dernier en acide chloracétique qui ne se produit d'ordinaire qu'à l'aide du soleil et d'une température de 120°.

ACIDE SULFUREUX. ACIDE SULFHYDRIQUE. ACIDE SULFURIQUE.

I. La solution d'acide sulfureux était concentrée, et comme on l'avait préparée au moment de la décomposer, elle ne renfermait pas d'acide sulfurique.

La liqueur se colore d'abord en jaune, par du soufre qui se dépose au pôle négatif et se redissout ensuite ; il n'y a pas d'hydrogène dégagé dans le commencement, mais la quantité d'oxygène est assez forte. L'hydrogène paraît bientôt au pôle négatif, et au bout de quelques heures il s'en produit des proportions considérables. La réaction continue dans ce sens jusqu'à ce qu'il ne soit plus que le double de l'oxygène.

Voici les résultats d'une des expériences :

On a commencé à 8h 30′. — L'oxygène dégage seul ; au pôle de l'hydrogène se produit une espèce de vernis jaune qui se dissout dans la liqueur en lui donnant la couleur de l'eau iodée.

A 9h l'hydrogène se dégage en quantité moindre que l'oxygène.

A 9h 45′ il y a, pour 100 d'hydrogène, 88 d'oxygène.

A 11h — — 76

La liqueur est remplie de soufre émulsionné ; à l'odeur d'acide sulfureux se joint celle de l'acide sulfhydrique. Le liquide filtré précipite par les sels de baryte.

A 1h 30′ l'odeur de l'acide sulfhydrique a remplacé celle de l'acide sulfureux.

La conductibilité de la liqueur devient plus forte.

A 2h 30′ on recueille 100 d'hydrogène
et 44 d'oxygène.

A 6h 50′ le liquide est très-bon conducteur, le soufre n'est plus émulsionné mais déposé au fond du vase en filaments, et la liqueur ne contenant plus autre chose que de l'acide sulfurique fournit sensiblement deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène.

Par conséquent l'acide sulfureux est décomposé en soufre et en oxygène, comme le montre le dépôt du premier et le dégagement du second ; une faible partie du soufre s'unit directement à l'oxygène pour former de l'acide sulfurique, une autre se dépose et une troisième s'unit à l'hydrogène pour former de l'acide sulfhydrique qui à son tour se change en acide sulfurique.

II. La décomposition de l'acide sulfhydrique vient à l'appui de la dernière partie de cette explication.

En effet, il a présenté les résultats suivants :

A 8ʰ, moment où commence l'expérience,
il se dégage 100 d'hydrogène,
38 d'oxygène.
A 11ʰ on recueille 100 d'hydrogène
et 35 d'oxygène.
A 3ʰ il se produit 100 d'hydrogène
et 25 d'oxygène.

La réaction continue dans ce sens, tant qu'il reste de l'acide sulfhydrique dans la liqueur.

La dissolution d'acide sulfureux ancienne se conduit comme la solution pure, c'est-à-dire fournit d'abord de l'acide sulfhydrique, et donne comme résultat final de l'acide sulfurique.

Les sulfites alcalins se changent en sulfates sans production intermédiaire de sulfure et de soufre libre.

Les hyposulfites alcalins fournissent un dépôt de soufre, et par conséquent se changent en sulfites, qui, à leur tour, produisent des sulfates.

Les sulfures se conduisent comme l'acide sulfhydrique et donnent les sulfates correspondants.

III. On a cru d'abord que l'eau aiguisée d'acide sulfurique fournissait rigoureusement, sous l'influence d'un courant électrique, deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène. Grâce aux recherches intéressantes de M. Meidinger et de M. Leblanc, on sait aujourd'hui qu'il se forme du bioxyde d'hydrogène dans ces conditions, quand la température n'est pas trop élevée, et que si l'on refroidit convenablement le liquide, la proportion d'oxygène dégagée est notablement inférieure à celle que la théorie indique.

J'ai eu moi-même plusieurs fois occasion de vérifier ce fait en préparant le cours de la Sorbonne. Je me contentais d'abord, pour réaliser la synthèse de l'eau, de mesurer les deux gaz recueillis séparément ; mais comme j'obtenais toujours un léger résidu, je pensai arriver à l'exactitude complète par l'emploi du gaz de la pile. Je l'essayai, mais j'obtins un résidu plus considérable encore, et dus en revenir à la mesure directe.

Malgré ces faits, que chacun peut remarquer très-aisément, on est souvent encore dans l'habitude de considérer le gaz de la pile comme brûlant sans résidu gazeux quand on le prépare avec de l'eau rendue conductrice par l'acide sulfurique et qu'on agit à la température ambiante, parce qu'on suppose que la chaleur qui accompagne cette action décompose l'eau oxygénée au fur et à mesure de sa production. Il n'en est rien, et c'est pour cela que je n'ai pas cru inutile de citer les nombres obtenus dans ces conditions d'opération normales.

L'expérience a marché trois jours consécutifs et a donné des résultats à peu près constants.

1er jour 8^h	H = 106,4	
	O = 52	au lieu de 53,2
2^h	H = 105	
	O = 51	au lieu de 52,5
5^h	H = 112	
	O = 55	au lieu de 56
2e jour 8^h	H = 113	
	O = 54	au lieu de 56,5
2^h	H = 110	
	O = 52.5	au lieu de 55
5^h	H = 115.5	
	O = 55	au lieu de 57,75

3e jour 8h	H = 119.5		
	O = 57	au lieu de 59,75	
2h	H = 117		
	O = 56	au lieu de 58,5	
5h	H = 114		
	O = 55	au lieu de 57	

Il manque donc environ 2 divisions d'oxygène sur 170 divisions du mélange total, c'est-à-dire que lorsqu'on brûle dans l'eudiomètre 170 cent. c. de gaz de la pile, il y a un résidu gazeux de 2 cent. c. pour cette cause d'erreur seulement. Si l'on joint à cela le dégagement gazeux qui provient de l'air de l'eau, on comprendra qu'on puisse obtenir un résidu considérable quand on dispose de cette façon l'expérience de la synthèse de l'eau.

ACIDE AZOTIQUE. AMMONIAQUE.

On doit à Faraday des expériences très-circonstanciées sur la décomposition de l'acide azotique par la pile; mais l'illustre savant n'ayant examiné le phénomène qu'au point de vue physique sans se préoccuper des réactions secondaires dues à l'oxygène et à l'hydrogène naissants, j'ai étudié cette électrolyse à cet autre point de vue purement chimique. Si l'acide est concentré, l'oxygène se dégage en abondance ; mais l'hydrogène ne se produit qu'en faible quantité, ou même pas du tout, tandis qu'il y a formation d'acide hypoazotique et des autres oxydes d'azote.

Cette réaction donnait lieu à deux interprétations : ou bien c'est l'eau qui se décompose et on a :



$$AzO^5\,HO = AzO^4 + HO + O,$$

l'hydrogène de l'eau réduisant l'acide azotique;

Ou bien l'électricité décompose l'acide azotique directement comme le fait la chaleur :



$$AzO^5 = AzO^4 + O.$$

Faraday a admis la première de ces manières de voir, parce qu'en introduisant dans le circuit un voltamètre contenant de l'eau acidulée, les quantités d'oxygène recueillies dans l'acide et dans le voltamètre sont égales, et même si l'acide n'a pas une densité supérieure à 1,24, l'oxygène et l'hydrogène existent comme dans le voltamètre; il en conclut alors que, lorsque l'acide est concentré, l'hydrogène de l'eau réduit l'acide azotique en composés oxygénés inférieurs, tandis que dans l'acide étendu, et qui est plus stable, l'hydrogène se dégage à l'état de liberté.

J'ai répété cette expérience, et j'ai trouvé que pendant un temps assez long, la décomposition de l'acide et celle du voltamètre fournissaient la même quantité d'oxygène, mais qu'à la fin il n'en était plus ainsi.

Pour 8 d'oxygène dans le voltamètre, il n'y avait que 6,6 de ce gaz dans l'acide nitrique.

Plus tard, pour 11,2 je n'en trouvais que 7,6.

Plus tard encore, il se dégageait 11,5 d'oxygène dans le voltamètre et 6,8 dans l'acide.

Doit-on en conclure de là que l'eau n'est pas décomposée? Je ne le pense pas, mais il faut tenir compte d'un phénomène duquel on ne me paraît pas s'être préoccupé jusqu'alors dans ces conditions: je veux parler de l'action de l'hydrogène naissant sur l'azote de l'acide nitrique qui produit toujours de l'ammoniaque et par suite de l'azotate d'ammoniaque.

Cette formation n'est pas un fait accidentel; l'ammoniaque est le produit final de l'action du courant sur l'acide azotique, car j'ai opéré sur de l'acide azotique étendu de quantités d'eau variables de facon à obtenir des liqueurs dont la densité était 1,45,
1,39,
1,33,
1,21,
1,08,
et j'ai obtenu avec chacune d'elles de l'ammoniaque.

Au bout d'un certain temps le liquide prend une réaction alcaline, fournit un dépôt gélatineux d'oxydes métalliques si l'acide n'était pas pur, et répand une forte odeur d'ammoniaque si l'action est assez prolongée. L'évaporation, enfin, laisse pour résidu de longues aiguilles d'azotate d'ammoniaque.

En résumé, l'eau est décomposée, comme l'a dit Faraday, et l'hydrogène ne se dégage pas en totalité ; mais tout ce qui est absorbé ne sert pas à réduire l'acide azotique en oxydes inférieurs de l'azote, comme il le croyait : la majeure partie ou même la totalité, si l'acide est étendu, sert à produire de l'ammoniaque.

Je ne parlerai pas de certains phénomènes curieux dont M. Schonbœin a donné le détail, je dirai seulement que le liquide reste quelquefois un jour ou deux en dégageant exactement deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène, puis au bout de ce temps l'absorption de l'hydrogène commence ; ceci m'est arrivé avec un acide d'une densité de 1,21.

La décomposition de l'acide azotique s'arrête-t-elle lorsque l'azotate d'ammoniaque a pris naissance ? Non, elle va plus loin, et ce qui le prouve, c'est le passage du courant dans l'azotate d'ammoniaque lui-même.

Si l'on décompose par un courant de six ou dix éléments une solution parfaitement neutre de ce sel, elle prend aussitôt une réaction alcaline et contient de l'ammoniaque en excès, comme le prouve, au reste, la mesure des gaz ; en effet on a :

Le premier jour	O = 100	O = 100
—	H = 65	H = 57
Le deuxième jour	O = 100	O = 100
—	H = 72	H = 62
Le troisième jour	O = 100	O = 100
—	H = 48	H = 43
Le quatrième jour	O = 100	O = 100
—	H = 26	H = 24
Le cinquième jour	O = 100	O = 100
—	H = 54	H = 54
	O = 100	O = 100
	H = 73	H = 63

Il y a donc constamment absorption d'une forte proportion de l'hydrogène.

Le sens de cette décomposition m'a semblé si net, que je n'ai pas cru devoir la continuer plus longtemps; la liqueur conduit si faiblement, qu'il eut fallu un temps très-long pour l'achever.

L'azotate d'ammoniaque soumis à l'action de la pile absorbe donc de l'hydrogène et se change en ammoniaque. La transformation de l'acide en alcali est-elle complète, et l'acide nitrique disparaît-il en entier?

Non, car si l'on soumet au courant une solution d'ammoniaque, il se reforme de l'acide nitrique, et par conséquent lorsque la liqueur contiendra une forte proportion d'ammoniaque le phénomène changera de sens, l'hydrogène se dégagera en entier, et l'oxygène sera absorbé.

On a soumis à l'action du courant une solution d'ammoniaque, et elle a présenté les résultats suivants :

On a commencé à 2h,50.

	H = 100 O = 30
à 4h	H = 100 O = 26
Le lendemain, à 8h	H = 100 O = 29
à 4h	H = 100 O = 27
Le troisième jour, à 8h	H = 100 O = 33
à 2h	H = 100 O = 27
Le quatrième jour	H = 100 O = 31

La liqueur évaporée fournit encore des cristaux d'azotate d'ammoniaque.

Si l'on place un voltamètre dans le circuit, on trouve sensiblement la même quantité d'hydrogène dans l'un et l'autre appareil, mais il y a né-

cessairement moins d'oxygène dans l'ammoniaque que dans le voltamètre. C'est probablement parce que j'étais arrivé à ce point en décomposant l'acide nitrique, que je ne trouvais pas, comme Faraday l'annonce, la même quantité d'oxygène que dans le voltamètre. A un certain moment, l'absorption de l'hydrogène cessant et celle de l'oxygène commençant, ce n'est plus l'oxygène qu'il faut recueillir mais l'hydrogène, pour constater si l'eau est seule décomposée. Ce fait serait ixexplicable si l'on admettait simplement que l'eau fournit son hydrogène pour changer l'acide nitrique en oxydes inférieurs, mais se comprend aisément, au contraire, quand on tient compte de la formation de l'ammoniaque et de sa décomposition subséquente.

On se rappelle les belles expériences de M. Kuhlmann, dans lesquelles ce chimiste obtient de l'ammoniaque avec l'hydrogène et l'acide azotique, et prépare de l'acide azotique inversement au moyen de l'oxygène et de l'ammoniaque, en ayant soin de faire passer les matières sur du platine en éponge.

Ce qui se passe ici est identique. Le même appareil fournit à volonté l'hydrogène et l'oxygène, et comme ils sont à l'état naissant, le corps poreux et condensateur est inutile; s'il y a de l'acide azotique dans la liqueur, l'hydrogène réagira sur lui sans que l'oxygène l'attaque; de l'ammoniaque y a-t-elle été placée, ou a-t-elle pris naissance, l'hydrogène deviendra inactif et l'oxygène interviendra pour reconstituer l'acide azotique, etc. La réaction a lieu à froid et dans le même vase.

L'acide azotique est plus facilement décomposable que l'ammoniaque : en effet, le courant électrique dirigé dans l'azotate d'ammoniaque, c'est-à-dire dans le corps où les propriétés basiques et acides sont aussi neutralisées que possible, décompose, non pas l'ammoniaque, mais l'acide azotique, puisque nous avons constaté que la liqueur devenait aussitôt alcaline.

Les azotates fournissent des résultats identiques; car l'acide azotique qui se rend au pôle positif fournit bientôt de l'ammoniaque. Il suffit de quelques instants pour qu'on puisse déceler la présence de l'ammoniaque dans la liqueur au moyen d'un alcali fixe et de la chaleur par exemple.

ACIDE PHOSPHORIQUE.

Cet acide en dissolution n'est pas décomposé par la pile, car on l'a soumis pendant deux jours à l'action du courant électrique et on a obtenu sensiblement deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène. Je dis sensiblement, parce qu'il manque une petite quantité d'oxygène, mais elle se fixe sur l'eau pour constituer du bioxyde d'hydrogène. L'acide phosphorique se comporte donc comme l'acide sulfurique; il a aussi comme lui la propriété de rendre l'eau conductrice.

Voici quelques résultats :

1[er] jour	H = 70	H = 60
	O = 32	O = 28
2[e] jour	H = 84	H = 99
	O = 40	O = 48

ACIDE ARSÉNIQUE.

Sa solution, même étendue, est conductrice de l'électricité. Elle ne paraît pas se décomposer ni donner lieu à la formation de bioxyde d'hydrogène, car on a :

1[er] jour	H = 80
	O = 40
2[e] jour	H = 110
	O = 55

A la longue, il se fait un dépôt toujours extrêmement faible d'une matière pulvérulente déjà observée, qui est de l'arsenic ou peut-être un arséniure d'hydrogène solide analogue au phosphure d'hydrogène solide.

ACIDE PHOSPHOREUX.

Sa solution constitue un liquide conducteur.

Il y a une absorption d'oxygène très-faible ; je n'ai pu constater la présence de l'eau oxygénée, elle tient probablement à une transformation de cet acide en acide phosphorique, mais elle ne se fait que fort lentement.

L'expérience a duré une journée et a fourni les volumes gazeux suivants :

H = 115	H = 107	H = 44	H = 22	H = 92	H = 48
O = 56	O = 52	O = 21	O = 10	O = 43	O = 22.

ACIDE ARSÉNIEUX.

L'absorption d'oxygène est plus forte qu'avec l'acide phosphoreux ; le dépôt brun se forme comme avec l'acide arsénique. Le liquide est peu conducteur.

H = 23	H = 15	H = 19
O = 7	O = 5	O = 6.

Il y a donc encore une forte proportion d'oxygène d'absorbée ; elle sert à changer l'acide arsénieux en acide arsénique, car la liqueur, au lieu de précipiter en blanc jaunâtre par les sels d'argent, fournit le dépôt rouge brique caractéristique de ce dernier acide.

CHLORURE D'ARSENIC.

On le préservait du contact de l'air humide par une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique qui ne l'altère pas.

C'est un liquide extrêmement mauvais conducteur : à peine obtient-on quelques bulles de gaz avec dix éléments.

Le dépôt marron qui se produisait dans la solution d'acide arsénique se forme aussi dans cette expérience, au pôle négatif.

Vu bon à imprimer.
Le Vice-Recteur,
CAYX.

Le Directeur de l'École de pharmacie,
BUSSY.



Paris. — Imprimé par E. Thunot et Cᵉ, rue Racine, 26.